

METHOD FOR TREATING GLASS SUBSTRATES**Publication number:** DE69701714T**Publication date:** 2001-02-01**Inventor:** RIFQI FRANCOISE (FR)**Applicant:** SAINT GOBAIN VITRAGE (FR)**Classification:**






- international: C03C21/00; C03C23/00; G11B5/73; G11B5/84;
C03C21/00; C03C23/00; G11B5/62; G11B5/84; (IPC1-
7): C03C21/00; C03C23/00; G11B5/64; G11B5/84

- European: C03C21/00B2; C03C23/00; G11B5/73N; G11B5/84B

Application number: DE19976001714T 19970206

Priority number(s): FR19960001484 19960207; WO1997FR00233
19970206

Also published as:

 WO9729058 (A1)
 EP0819103 (A1)
 US6114039 (A1)
 FR2744440 (A1)
 EP0819103 (A0)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for DE69701714T

Abstract of corresponding document: **WO9729058**

A method for treating glass substrates, particularly those used as peripheral memories in the field of computing, is disclosed. The method comprises a step of surface ion exchange reinforcement followed by a step of surface dealkalinisation of the substrate.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

①⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

①⑨ EP 0 819 103 B 1

①⑩ DE 697 01 714 T 2

①⑤ Int. Cl.⁷:
C 03 C 21/00
C 03 C 23/00
G 11 B 5/64
G 11 B 5/84

DE 697 01 714 T 2

- | | |
|--|----------------|
| ②① Deutsches Aktenzeichen: | 697 01 714.1 |
| ②⑥ PCT-Aktenzeichen: | PCT/FR97/00233 |
| ②⑥ Europäisches Aktenzeichen: | 97 904 498.9 |
| ②⑦ PCT-Veröffentlichungs-Nr.: | WO 97/29058 |
| ②⑥ PCT-Anmeldetag: | 6. 2. 1997 |
| ②⑦ Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: | 14. 8. 1997 |
| ②⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA: | 21. 1. 1998 |
| ②⑦ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: | 19. 4. 2000 |
| ④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt: | 1. 2. 2001 |

- ③⑩ Unionspriorität:
9601484 07. 02. 1996 FR
- ⑦③ Patentinhaber:
Saint-Gobain Vitrage, Courbevoie, FR
- ⑦④ Vertreter:
Herrmann-Trentepohl und Kollegen, 81476
München
- ⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL, SE

- ⑦⑦ Erfinder:
RIFIQI, Françoise, F-75017 Paris, FR

⑤④ VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON GLASSUBSTRATEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 697 01 714 T 2

190700

EP 0.819.103

Saint-Gobain Glass France

Patentbeschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Glas-substraten, die insbesondere als periphere Speicher auf dem Gebiet der Informationsverarbeitung verwendet werden.

Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf die Herstellung von Magnetplatten beschrieben, obwohl sie sich nicht auf diese Anwendung beschränkt.

Eine Magnetplatte besteht im allgemeinen aus einem Träger, der formgebend bearbeitet worden ist, damit er die Gestalt einer in der Mitte durchbohrten Scheibe annimmt. Auf dieser Scheibe kann insbesondere eine Reihe dünner Magnetschichten aufgebracht werden, die zur Datenspeicherung dienen.

Die Daten werden mittels eines oder mehrerer Schreib/Lese-Köpfe aufgezeichnet und gelesen, die über der Platte angeordnet sind, während diese mit einer Drehbewegung angetrieben wird. Damit die Daten auf eine leistungsfähige Art und Weise gelesen werden können, muß sich der Lesekopf so weit wie möglich der Platte annähern; man spricht dann von "contact recording". In der Praxis nimmt das Signal, welches vom Kopf aufgenommen wird, wenn sich dessen Höhe vergrößert, exponentiell ab. Darüber hinaus verlangen die gegenwärtigen Anforderungen eine ständig höhere Speicherdichte. Das führt zur Speicherung einer gegebenen Information auf einer immer kleineren Fläche. Um auf diese Weise das Lesen aufgezeichneter Daten sicherzustellen, muß der Abstand, welcher die Platte vom Lesekopf trennt, laufend verkleinert werden, wobei dieser Abstand kleiner als 300 Angström zu sein hat.

Substrate zur Herstellung von Magnetplatten sind insbesondere im Patent US-5 316 844 beschrieben; dabei handelt es sich um Aluminiumsubstrate. In dem Dokument ist auch ein wichtiges

19.07.00

- 2 -

Merkmal dieser Substrate beschrieben; sie dürfen nur eine sehr geringe Rautiefe aufweisen. In diesem Dokument sind Werte für die Rauhtiefe angegeben, deren R_a oder Mittenrauhwert zwischen 100 und 300 Angström liegt. Die gegenwärtigen Forderungen, die mit dem wachsenden Bedarf an Speicherkapazität und damit einem immer kleineren Abstand zwischen Platte und Lesekopf verknüpft sind, entsprechen einem R_a von weniger als 20 Angström. R_a ist der Mittenrauhwert, welcher im vorliegenden Fall mit einem Rastertunnelmikroskop (RTM) auf einem Quadrat von 5 x 5 Mikrometern gemessen wird.

Andererseits betrifft, wenn die Anforderungen, welche sich auf die Speicherkapazität der Magnetplatten beziehen, ständig höher werden, eine andere Forderung, die paradox erscheinen kann, die Abmessungen dieser Festplatten.

Diese Datenspeichereinheiten müssen einen Raumbedarf haben, der so klein wie möglich ist, und eine ebenfalls geringe Masse aufweisen. Diese Forderungen sind einerseits mit dem steigenden Bedarf an Speichereinheiten verknüpft, die tragbar und deshalb platzsparend und leicht sind, wobei die Entwicklung tragbarer Datenverarbeitungsgeräte und von Software, die hohe Speicherkapazitäten erfordern, die Grundlage für diesen Bedarf bildet. Andererseits ist es interessant, um die Datenspeicherkapazität weiterhin zu erhöhen, mehrere Magnetplatten in einem vorgegebenen Raum miteinander verbinden und deshalb über Substrate verfügen zu können, die eine geringe Dicke aufweisen.

Ein aus Aluminium hergestelltes Substrat kann keine Dicke von weniger als 0,6 Millimetern haben und gleichzeitig die zur Ausbildung einer Festplatte erforderlichen Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich Steifigkeit und Widerstandsfähigkeit gegenüber Beschädigungen beim Auftreffen des Lesekopfs auf der Platte, aufweisen.

Um diese Nachteile zu beheben und ein solches Substrat leichter machen und gegebenenfalls dessen Dicke verringern zu können,

19.07.00

- 3 -

ist speziell in der Patentanmeldung EP-579 399 vorgeschlagen worden, es aus Glas auszubilden. Ein solches Substrat wurde insbesondere aus einem Glasband hergestellt, das durch das Floatglasverfahren erhalten wird, wobei dieses Glasband zu einer Glasplatte verarbeitet und schließlich zu Scheiben mit den erforderlichen Abmessungen zugeschnitten und formgebend bearbeitet wird. Diese werden anschließend poliert, um die gewünschte Dicke und Rauhtiefe zu erhalten.

In Versuchen hat sich gezeigt, daß diese Glassubstrate verschiedene Nachteile haben und somit für die Herstellung von Magnetplatten nicht zufriedenstellen können.

Insbesondere erfährt die Oberfläche dieser Glassubstrate einen großen Verlust an Alkali und speziell an Kalium oder Natrium und im wesentlichen an dem Ion, das durch das chemische Vorspannen eingetragen worden ist. Diese Alkaliionen haben jedoch, insbesondere in Gegenwart von Feuchtigkeit, störende Einflüsse auf die auf den Substraten aufgetragenen Magnetschichten. Dabei zeigt sich, daß das Aussalzen der Alkaliionen in diese Schichten innerhalb einer mehr oder weniger kurzen Zeit zur Zerstörung der aufgezeichneten Daten führt.

Deshalb liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Behandlung von Glassubstraten bereitzustellen, welches es erlaubt, obengenannte Nachteile zu beheben und Glassubstrate zu ergeben, die eine gute chemische Widerstandsfähigkeit aufweisen und insbesondere keine Alkaliionen in für die Magnetschichten schädlichen Mengen Aussalzen.

Der Erfindung liegt weiterhin als Aufgabe ein Verfahren zugrunde, das zu Substraten führt, welche eine mechanische Beständigkeit, eine Planheit und eine Rauhtiefe aufweisen, die für die Ausbildung von Trägerelementen zur Herstellung von Datenspeichereinheiten zufriedenstellend sind.

Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Behandlung von Glassubstraten gelöst, welches eine Stufe der Verfestigung durch Ionenaustausch an der Oberfläche und eine Stufe der Entalkalisierung des Substrats nach der Ionenaustauschstufe an der Oberfläche umfaßt.

Die Stufe der Verfestigung durch Ionenaustausch wird vorteilhafterweise durch chemisches Vorspannen realisiert. Diese Stufe erlaubt insbesondere eine mechanische Verfestigung der Oberfläche, wobei sie damit das Erhalten einer befriedigenden mechanischen Beständigkeit, insbesondere einer Biegefestigkeit und einer Widerstandsfähigkeit gegenüber Stößen und Preßvorgängen, beispielsweise durch den Lesekopf, ermöglicht. Eine solche Stufe besteht darin, um die Spannungen an der Substratoberfläche und damit deren mechanische Eigenschaften zu modifizieren, an der Glasoberfläche Ionen durch andere zu ersetzen, deren Volumen von jenen verschieden ist. Das erfindungsgemäße Verfahren führt jedoch in seiner zweiten Stufe zu einer Entfernung von Ionen in der Oberfläche des Substrats. Es ist somit für den Fachmann überraschend, daß es eine Entalkalisierung des Glassubstrats, um ein späteres Aussalzen von Ionen zu begrenzen, wenn nicht sogar ganz zu beseitigen, erlaubt, die beispielsweise durch chemisches Vorspannen erhaltenen mechanischen Eigenschaften zu bewahren.

Vorzugsweise wird die Entalkalisierung über eine Substrattiefe von weniger als 1 Mikrometer durchgeführt. Gemäß dieser bevorzugten Ausführungsform wird die Entalkalisierung über eine Dicke realisiert, die kleiner als diejenige ist, über welche vorher der chemische Vorspannvorgang durchgeführt worden ist. Das erfindungsgemäß behandelte Substrat kann so als Träger von Magnetschichten für die Datenspeicherung ohne die Gefahr verwendet werden, daß sich diese Schichten durch das Aussalzen von Alkaliionen aus der Substratoberfläche verschlechtern.

Entsprechend einer erfindungsgemäßen Abwandlung wird die Entalkalisierung auf nassem Wege durchgeführt. Dies kann

insbesondere durch Kontakt mit Aluminiumchlorid, AlCl_3 , geschehen, das zu einem Auswaschen der Oberfläche des Glassubstrats führt. Eine derartige Entalkalisierungsbehandlung kann bei einer Temperatur von nahe $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt werden, wobei durch solche Betriebsbedingungen die Gefahr einer Relaxation der Spannungen an der Substratoberfläche vermieden wird.

Entsprechend einer weiteren erfindungsgemäßen Abwandlung erfolgt die Entalkalisierung durch Sublimation eines Sulfats auf der Substratoberfläche. Vorzugsweise wird die Behandlung mit Ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, durchgeführt.

Gemäß dieser Abwandlung wird eine oberflächliche Schicht aus dichtem Siliciumdioxid erzeugt, die gegenüber der Diffusion der Alkaliionen als Barriere wirkt. In dieser Abwandlung beträgt die Temperatur bei der Entalkalisierung vorteilhafterweise 450 bis $580\text{ }^{\circ}\text{C}$; der Behandlungszeitraum bei der Entalkalisierung beträgt vorteilhafterweise weniger als 5 Stunden und vorzugsweise 10 Minuten bis 3 Stunden.

Entsprechend einer erfindungsgemäßen Ausführungsform wird die Verfestigung durch Ionenaustausch mittels chemischen Vorspannens in einem Bad aus Kaliumnitrat, KNO_3 , oder Kaliumdichromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, erreicht.

Entsprechend einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform wird die Verfestigung durch Ionenaustausch mittels chemischen Vorspannens in einem Mischbad wie $\text{KNO}_3/\text{AgNO}_3$ erhalten. Ein Mischbad erlaubt insbesondere einen doppelten Ionenaustausch, der danach zu einem Mischalkaliefekt und damit zu einer Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegenüber alkalischen Angriffen führen kann.

Die Temperatur des Vorspannens beträgt vorteilhafterweise 400 bis $520\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dessen Dauer liegt vorteilhafterweise unter 25 Stunden und vorzugsweise unter 20 Stunden.

19.07.00

- 6 -

Vorteilhafterweise ist erfindungsgemäß als erstes, d.h. vor der Stufe der Verfestigung durch Ionenaustausch, für das Glassubstrat eine Polierstufe vorgesehen. Diese Stufe kann durch mechanische Mittel derart durchgeführt werden, daß sie insbesondere die gewünschte Dicke und eine Rauhtiefe des Substrats ergibt, deren Mittenrauhwert R_a weniger als 20 Angström und vorzugsweise weniger als 15 Angström beträgt.

In einer vorteilhaften erfindungsgemäßen Ausführungsform ist auch eine als "Endpolieren" bezeichnete zweite Polierstufe vorgesehen. Das Ziel dieser Stufe besteht darin, den R_a oder Mittenrauhwert auf einen Wert von etwa 6 Angström und vorzugsweise von unter 5 Angström zu bringen. Solche Werte für die Rauhtiefe können insbesondere dazu beitragen, die Datenspeicherkapazitäten, noch zu erhöhen. Diese Stufe kann insbesondere durch chemische Behandlungen, beispielsweise durch die Einwirkung von kolloidalem Siliciumdioxid, einem magnetischen Fluid oder Ceroxid, realisiert werden.

Diese Endpolierstufe kann in verschiedenen Behandlungsstadien durchgeführt werden. Eine erste erfindungsgemäße Abwandlung besteht darin, diese Stufe unmittelbar nach der ersten Polierstufe stattfinden zu lassen. Hinsichtlich der Rauhtiefe führt eine solche Vorgehensweise zu guten Ergebnissen. Durch die Verfestigungsstufe mittels Ionenaustausch kann der Oberflächenzustand des Substrats jedoch leicht modifiziert und deshalb die die Rauhtiefe betreffenden Ergebnisse verändert werden. Demgegenüber konnte von den Erfindern nachgewiesen werden, daß die Entalkalisierung zur Verbesserung der Rauhtiefe, insbesondere bei einer Behandlung mit Ammoniumsulfat, beiträgt.

Eine andere Abwandlung besteht darin, diese Endpolierstufe am Ende der erfindungsgemäßen Behandlung durchzuführen. Ist diese Stufe die letzte, wird die durch die Behandlung erhaltene Rauhtiefe anschließend beibehalten. Andererseits hat es sich gezeigt, daß gemäß dieser Abwandlung die Endpolierstufe, beispielsweise bei einer Behandlung mit Aluminiumchlorid, über

19.07.00

- 7 -

eine Substrattiefe von höchstens 0,2 Mikrometern auf eine Weise erfolgen darf, daß insbesondere die Hydrolysebeständigkeit nicht verschlechtert wird, die nach der zuvor stattgefundenen Entalkalisierungsbehandlung erhalten worden ist.

Eine bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsform besteht darin, die Endpolierstufe unmittelbar nach der Stufe der Verfestigung durch Ionenaustausch und somit vor der Entalkalisierungsstufe durchzuführen. Gemäß dieser Ausführungsform hat es sich gezeigt, daß die nach der Endpolierstufe erhaltenen Ergebnisse, welche insbesondere die Rauhtiefe betreffen, zufriedenstellend sind. Außerdem kann, wie weiter oben erwähnt, die Entalkalisierung zur Verbesserung der Rauhtiefe beitragen und damit im vorliegenden Fall nur die nach der Endpolierstufe erhaltenen Ergebnisse verstärken.

Erfindungsgemäß wird auch ein Glassubstrat vorgeschlagen, das insbesondere gemäß einer der zuvor beschriebenen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Behandlungsverfahrens erhalten worden ist, wobei dieses Substrat vorgesehen ist, als Träger in einer Datenspeichereinheit wie einer Festplatte, beispielsweise für einen tragbaren Computer, verwendet zu werden.

Das erfindungsgemäße Substrat ist ein Glas vom Typ Kalk-Natron-Silicatglas, das einer Stufe der Verfestigung durch Ionenaustausch an der Oberfläche unterworfen worden ist und durch das Verhältnis des mittleren Na_2O -Gehaltes einer Oberflächenschicht mit einer Dicke von mindestens 0,05 Mikrometern zum mittleren Na_2O -Gehalt der durch Ionenaustausch verfestigten Schicht, welches weniger als 40 % und vorzugsweise weniger als 20 % beträgt, und/oder durch das Verhältnis des mittleren K_2O -Gehalt einer Oberflächenschicht mit einer Dicke von mindestens 0,05 Mikrometern zum mittleren K_2O -Gehalt der durch Ionenaustausch verfestigten Schicht, welches weniger als 60 % und vorzugsweise weniger als 40 % beträgt, gekennzeichnet ist.

19.07.00

- 8 -

Vorzugsweise weist das Substrat einen mittleren Bruchmodul von über 240 MPa und vorzugsweise über 300 MPa auf.

Weiterhin vorzugsweise besitzt das Glassubstrat einen Mittenrauhwert R_a von unter 5 Angström.

Entsprechend einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform hat das Glassubstrat eine Matrix, welche folgende Bestandteile in nachstehenden Gewichtsanteilen enthält:

SiO_2	45	bis	65 %,
Al_2O_3	0	bis	20 %,
B_2O_3	0	bis	5 %,
Na_2O	4	bis	12 %,
K_2O	3,5	bis	12 %,
MgO	0	bis	8 %,
CaO	0	bis	13 %,
ZrO_2	0	bis	20 %,

wobei die Summe der Oxide SiO_2 , Al_2O_3 und ZrO_2 gleich oder kleiner als 70 % der Zusammensetzung bleibt, die gegebenenfalls die Oxide BaO und/oder SrO in Anteilen wie

$$11 \% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{SrO} \leq 24 \%$$

enthält, und die Alkalioxide in Gewichtsprozentanteilen wie

$$0,22 \leq \text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq 0,60$$

zugegeben werden.

Weiterhin bevorzugt enthält die Glasmatrix des Glassubstrats folgende Bestandteile in nachstehenden Gewichtsanteilen:

SiO_2	50,50 %,
Al_2O_3	11,85 %,
CaO	4,95 %,
MgO	4,25 %,

19.07.00

- 9 -

Na ₂ O	5,25 %,
K ₂ O	5,50 %,
BaO	5,75 %,
SrO	7,90 %,
ZrO ₂	4,05 %.

Weitere vorteilhafte erfindungsgemäße Merkmale und Einzelheiten werden an Hand der folgenden Beschreibung eines erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiels und von durchgeführten Versuchen erläutert.

Die Ausführung der Erfindung bestand zunächst in der Herstellung eines Glassubstrats mit den erforderlichen Abmessungen, um einen Träger für die Datenspeicherung und insbesondere eine Festplatte zu bilden, welche für die Ausstattung eines tragbaren Computers vorgesehen ist. Die erhaltenen Substrate weisen somit die Form einer Scheibe mit folgenden Abmessungen auf:

- Außendurchmesser: 65 mm,
- Innendurchmesser: 20 mm,
- Dicke: 0,635 mm.

Diese Substrate wurden durch Bearbeitung einer Glasscheibe erhalten, die gemäß dem Floatglasverfahren durch in der Glasindustrie bekannte Arbeitsgänge hergestellt worden war. Diese Arbeitsgänge bestehen im wesentlichen aus den Stufen Zuschneiden, Bohren und Bearbeitung (oder Beschleifen) der Ränder. Die Herstellung dieser Substrate kann durch weitere Arbeitsgänge ermöglicht werden; dabei kann es sich um ein Preßverfahren handeln, das darin besteht, einen Vorformling in eine Form zu bringen, worin ihm eine Presse die gewünschte Gestalt gibt. Es können noch weitere Verfahren, beispielsweise Verfahren des Walzens, Ziehens nach unten und Abtrennens von Scheiben, oder beliebige andere dem Fachmann bekannte Verfahren angewendet werden. Darauf folgt dann die Stufe des Polierens durch mechanische Mittel, welche es einerseits erlaubt, die gewünschte Dicke und Planheit und andererseits eine Rauhtiefe, deren R_a weniger als 20 Angström beträgt, zu erhalten.

19.07.00

- 10 -

Die Substrate wurden aus einer Glasscheibe hergestellt, deren Matrix folgende Bestandteile in nachstehenden Gewichtsanteilen enthält:

SiO ₂	50,50 %,
Al ₂ O ₃	11,85 %,
CaO	4,95 %,
MgO	4,25 %,
Na ₂ O	5,25 %,
K ₂ O	5,50 %,
BaO	5,75 %,
SrO	7,90 %,
ZrO ₂	4,05 %.

Es ist interessant festzustellen, daß die Zusammensetzung einen hohen strain point, d.h. eine hohe untere Kühlungstemperatur aufweist, die es erlaubt, die Vorspann- und die Entalkalisierungsbehandlung bei relativ hohen Temperaturen durchzuführen, ohne daß sich die Vorspannungen zu sehr erholen. Die untere Kühlungstemperatur dieser Zusammensetzung beträgt 583 °C.

Das so nach der Polierstufe erhaltene Substrat weist eine Rauhtiefe von unter 20 Angström und eine Schwankung der Planheit über den Umfang von weniger als 7 Mikrometern auf. Die Toleranz über die Planheit ist von Bedeutung, da sie bei einem sehr nahen Lesekopf hohe Umdrehungsgeschwindigkeiten der Scheibe ohne die Gefahr einer Beschädigung der Scheibe und/oder des Lesekopfs ermöglicht.

Demgegenüber weist das so hergestellte Substrat eine mechanische Widerstandsfähigkeit, insbesondere einen Bruchmodul, und eine chemische Beständigkeit, insbesondere eine Hydrolysebeständigkeit, auf, die unzureichend sind.

19.07.00

- 11 -

Um den Charakter und die Betriebsbedingungen von Vorspann- und Entalkalisierungsbehandlung zu optimieren, wurden quantitative Versuche durchgeführt.

Ein erster Versuch bestand im Vergleich der Entalkalisierungsbehandlungen. In einem ersten Schritt wurden die Substrate 3 Stunden lang bei 500 °C in einem Kaliumnitratbad vorgespannt. Danach wurden drei Behandlungsarten miteinander verglichen: keine Behandlung nach dem chemischen Vorspannen, Entalkalisierungsbehandlung bei 100 °C und 24 Stunden mit Aluminiumchlorid, AlCl_3 , und Entalkalisierungsbehandlung bei 500 °C und 1 Stunde mit Ammoniumsulfat. Anschließend wurde in jedem Fall die Hydrolysebeständigkeit der Substrate bestimmt. Zu diesem Zweck wurde ein Aussalztest durchgeführt, indem das Substrat 24 Stunden lang bei 80 °C in entionisiertes Wasser eingetaucht wurde; anschließend wurden die in Lösung gegangenen Ionen, insbesondere Alkaliionen, aber auch andere Elemente der Glasmatrix, durch einen Plasmabrenner quantitativ analysiert.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle aufgeführt und in $\mu\text{g}/\text{Scheibe}$ angegeben.

Behandlungen		Si	Na	K
Vorspannen	Entalkalisierung			
KNO_3 - 500 °C - 3 h	keine	155	0	86
KNO_3 - 500 °C - 3 h	AlCl_3 - 100 °C - 24 h	46	0	4,7
KNO_3 - 500 °C - 3 h	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 500 °C - 1 h	9,5	0	0

Hinsichtlich dieser Ergebnisse zeigt sich, daß die beiden Entalkalisierungsbehandlungen als zufriedenstellend betrachtet werden können, wobei die Behandlung mit Ammoniumsulfat interessanter erscheint, da sie eine längere Dauer der Hydrolysebeständigkeit gewährleistet. Außerdem kann die Behandlung mit Ammoniumsulfat beispielsweise in einem Tunnelofen erfolgen, was unter technischem Gesichtspunkt vorteilhaft ist. Ein bereits weiter oben genannter anderer Vorteil der Behandlung mit Ammoniumsulfat ist, daß sie es erlaubt, die Rauhtiefe der

19.07.00

- 12 -

Substratoberfläche noch zu verbessern. Unter verschiedenen Behandlungsbedingungen sind weitere Versuche durchgeführt worden, die darin bestanden, eine chemische Vorspannbehandlung in einem KNO_3 -Bad mit anschließender Entalkalisierung mit Ammoniumsulfat durchzuführen, wobei die Behandlungszeiten und -temperaturen variiert wurden. Diese Versuche erlauben insbesondere die Bedingungen zu bestimmen, welche eine Entalkalisierung nach dem chemischen Vorspannen ermöglichen, wobei ausreichende mechanische Eigenschaften erhalten bleiben.

Die durchgeführten Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Behandlung	chemische Verfestigung		Entalkalisierung	
	T (°C)	t (h)	T (°C)	t (h)
1	450	24	450	3
2	450	24	550	0,5
3	480	7	480	1
4	480	7	520	0,75
5	480	7	550	0,5
6	500	3	550	0,5
7	500	3	520	0,75
8	500	3	480	1

In der folgenden Tabelle ist die mechanische Widerstandsfähigkeit und insbesondere der Bruchmodul des Substrats nach den verschiedenen Behandlungen angegeben. Die Meßwerte für den Bruchmodul wurden durch einen mechanischen Versuch, einen Ringbiegeversuch, erhalten; dabei besteht die Versuchseinrichtung einerseits aus einem Hohlzylinder mit einem Durchmesser von 55 mm, auf welchem das Substrat konzentrisch angeordnet wird, und andererseits aus einem Hohlzylinder mit einem Durchmesser von 30 mm, der auf dem Substrat zur Auflage kommt und es dabei durchbiegt, wobei dieser Zylinder gegenüber den anderen Elementen ebenfalls konzentrisch ist. Die erhalte-

19.07.00

- 13 -

nen Werte sind in MPa angegeben. Gegenwärtig wird ein mittlerer Bruchmodul von über 240 MPa mit einem Mindestwert von über 150 MPa verlangt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind folgende:

Behandlung	Bruchmodul (MPa)
1	309
2	352
3	381
4	342
5	327
6	315
7	317
8	349

In der zweiten, weiter unten stehenden Tabelle ist der mittlere Anteil an Na_2O und K_2O in Prozent in einer Oberflächenschicht von 0,05 Mikrometern in bezug auf den mittleren Anteil dieser Bestandteile in der durch Ionenaustausch verfestigten Schicht angegeben. Dabei entspricht die Schicht von 0,05 Mikrometern der entalkalisierten Dicke. Diese Ergebnisse erlauben es, das Glassubstrat nach der erfindungsgemäßen Behandlung, d.h. nach einem chemischen Vorspannvorgang mit anschließender Entalkalisierung, zu charakterisieren.

Behandlung	Na_2O %	K_2O %
3	14	31
4	20	45
5	37	56
6	20	56
7	8	37
8	7	38

Die Ergebnisse sind somit zufriedenstellend. Außerdem sind die die Rauhtiefe und Planheit des Substrats betreffenden Anforderungen ebenfalls erfüllt. Weiterhin zeigt eine Oberflächenanalyse einen guten Zustand der Substratoberfläche und eine gute Einheitlichkeit der Behandlung.

Desweiteren konnte an Hand der durchgeführten Versuche zunächst nachgewiesen werden, daß durch eine verlängerte Entalkalisierungsbehandlung bei 550 °C die durch das chemische Vorspannen erhaltenen Oberflächenspannungen verringert werden können. Ebenso wurde nachgewiesen, daß eine Entalkalisierungsbehandlung bei 450 °C bei einer zu kurzen Dauer nicht ausreicht, um eine gute Gleichmäßigkeit der Oberfläche zu erhalten. Die Erfinder konnten somit zeigen, daß optimale Ergebnisse, d.h. eine gute Hydrolysebeständigkeit zusammen mit einem befriedigenden Bruchmodul, erhalten werden, wenn sich die Temperatur der Entalkalisierungsbehandlung in der Nähe der unteren Kühlungstemperatur befindet, ohne diese zu übersteigen, und die Behandlungszeit genügend kurz ist, damit sich die beim chemischen Vorspannvorgang erhaltenen Spannungen nicht zu sehr erholen. Eine Entalkalisierungsbehandlung mit Ammoniumsulfat, die besonders interessant ist, wird 10 Minuten lang bei 550 °C durchgeführt.

Für die Rauhtiefe schlägt die Erfindung vorteilhafterweise eine zusätzliche Endpolierstufe vor. Es wurden Versuche durchgeführt, die Stellung dieser Stufe im Behandlungsverfahren zu ermitteln. Dabei bestand ein erster Versuch darin, diese Endpolierstufe sofort nach der Polierstufe, d.h. vor der Vorspann- und der Entalkalisierungsbehandlung, zu realisieren. Die gemäß dieser Ausführungsform auf der Substratoberfläche erhaltene Rauhtiefe ist in bezug auf eine Behandlung ohne diese Stufe besser. Es zeigt sich jedoch, daß die anschließende Vorspannbehandlung diese Verbesserung der Rauhtiefe abschwächt, der R_a beträgt dann etwa 10 Angström. Die Werte für die mechanische und chemische Beständigkeit sind zufriedenstellend.

190700

- 15 -

Eine weitere Ausführungsform besteht darin, diese Endpolierstufe nach der Vorspann- und der Entalkalisierungsbehandlung durchzuführen. Gemäß dieser Ausführungsform sind die erhaltenen Rauhtiefenwerte deutlich interessanter; der erhaltene R_a beträgt etwa 5 Angström. Andererseits muß die Endpolierstufe über eine sehr kleine Tiefe (von weniger als 0,2 Mikrometern im Fall einer Entalkalisierungsbehandlung mit Aluminiumchlorid) durchgeführt werden, um die nach der Entalkalisierung erreichte Hydrolysebeständigkeit nicht zu verringern. Diese Forderung kann diese Stufe schwieriger realisierbar und folglich teurer werden lassen.

Eine letzte erfindungsgemäße Ausführungsform besteht darin, die Endpolierstufe nach der Vorspann- und vor der Entalkalisierungsstufe durchzuführen. Gemäß dieser Ausführungsform ist der Wert von R_a etwas größer als im vorhergehenden Fall, bleibt aber unter 7 Angström. Wenn die Entalkalisierungsstufe die letzte ist, ist die Hydrolysebeständigkeit zufriedenstellend. Dasselbe trifft auch auf den Bruchmodul zu.

Die hier beschriebene Erfindung erlaubt es daher, ein Glassubstrat herzustellen, das vorgesehen ist, als Träger für die Datenspeicherung verwendet zu werden, wobei dieses Substrat keine Gefahr für die Erhaltung der Informationen über die Zeit darstellt. Außerdem weist es für die vorgesehene Verwendung physikalische Eigenschaften (Rauhtiefe, Planheit) sowie eine zufriedenstellende mechanische Widerstandsfähigkeit auf.

19.07.00
16

EP 0.819.103
Saint-Gobain Glass France

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung eines Glassubstrats, welches eine Stufe der Verfestigung durch Ionenaustausch an der Oberfläche umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Ionenaustauschstufe an der Oberfläche eine Entalkalisierung des Substrats durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Entalkalisierung über eine Tiefe von weniger als 1 Mikrometer durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Entalkalisierung auf nassem Wege, beispielsweise in Gegenwart von AlCl_3 , durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Entalkalisierung durch Sublimieren eines Sulfats wie Ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Entalkalisierung bei einer Temperatur von 450 bis 500 °C durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfestigung durch Ionenaustausch in einem KNO_3 -Bad durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfestigung durch Ionenaustausch in einem Mischbad wie $\text{KNO}_3/\text{AgNO}_3$ durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Stufe der Verfestigung durch Ionenaustausch das Glassubstrat poliert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Polierstufe eine "Endpolierstufe" durchgeführt wird.
10. Substrat aus einem Glas vom Typ Kalk-Natron-Silicatglas, das einer Stufe der Verfestigung durch Ionenaustausch an der Oberfläche unterworfen worden ist, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Na_2O -Gehalt einer Oberflächenschicht mit einer Dicke von mindestens 0,05 Mikrometern in Prozent in bezug auf den mittleren Na_2O -Gehalt der durch Ionenaustausch verfestigten Schicht weniger als 40 % und vorzugsweise weniger als 20 % und/oder der mittlere K_2O -Gehalt einer Oberflächenschicht mit einer Dicke von mindestens 0,05 Mikrometern in Prozent in bezug auf den mittleren K_2O -Gehalt der durch Ionenaustausch verfestigten Schicht weniger als 60 % und vorzugsweise weniger als 40 % beträgt.
11. Glassubstrat nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es einen mittleren Bruchmodul von über 240 MPa und vorzugsweise über 300 MPa besitzt.
12. Glassubstrat nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Mittenrauhwert R_q von unter 5 Angström besitzt.
13. Glassubstrat nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es als Träger in einer Datenspeichereinheit verwendet wird.
14. Glassubstrat nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix folgende Bestandteile in nachstehenden Gewichtsanteilen enthält:

SiO_2	50,50 %
Al_2O_3	11,85 %
CaO	4,95 %
MgO	4,25 %

18-07-00

Na ₂ O	5,25 %
K ₂ O	5,50 %
BaO	5,75 %
SrO	7,90 %
ZrO ₂	4,05 %.